

# Uso do Infravermelho na Detecção de Gemas Sintéticas: Um Estudo de Caso

**Fábio Luís Neri Guimarães**

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UERJ

**Jurgen Schnellrath**

Orientador, geólogo/gemólogo, PhD

## RESUMO

*Utilizando-se esmeraldas como base para o estudo, foram obtidos espectros na região do infravermelho, com o objetivo de desenvolver uma técnica para a separação entre gemas naturais e sintéticas. Foram testadas diversas configurações experimentais, constatando-se que a única forma viável para obtenção de espectros de pedras lapidadas é a técnica por transmissão mediante o emprego de um condensador de feixes. Com esta configuração foi possível de imediato fazer a separação da esmeralda*

*sintetizada pelo método do fluxo, já que esta não apresentou absorção considerável ligada a OH- na região entre 4000 e 3250  $\text{cm}^{-1}$ , ao passo que as amostras naturais e sintetizadas pelo método hidrotermal absorveram totalmente a luz infravermelha nesta faixa. Entre 3250 e 2250  $\text{cm}^{-1}$  porém, a amostra sintetizada pelo método hidrotermal apresentou diferenças significativas em relação às naturais, confirmando assim a viabilidade da técnica para separação de esmeraldas naturais e sintéticas.*

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos do Império Romano que gemas como rubis, safiras e esmeraldas são vistas como símbolo de riqueza, poder e *status* social... Vista a importância que é dada às gemas ao longo de todo este tempo e a crescente invasão do mercado por gemas sintetizadas em laboratório, tornou-se cada vez mais importante saber se estamos adquirindo uma pedra natural ou apenas uma gema substituta fabricada pelo homem. O Brasil, assim como Colômbia, alguns países da Ásia e da África, é grande produtor de gemas de qualidade, que em grande parte irão abastecer os mercados

norte-americano, japonês e europeu. Muitas destas gemas já possuem no mercado concorrentes sintéticas, que, por possuírem praticamente as mesmas propriedades físicas das naturais, são repassadas como tais para uma grande maioria de fregueses. Sendo nosso país um dos grandes produtores de gemas naturais, é de grande interesse que técnicas de identificação de gemas sintéticas sejam cada vez mais estudadas, para que haja uma clara separação entre o que é natural e o que é fabricado em laboratório.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi o de desenvolver a técnica de espectroscopia infravermelha para a separação de pedras preciosas lapidadas naturais e suas contrapartidas sintéticas. Neste sentido, tomando-se esmeraldas naturais e sintéticas como exemplo, foram testadas diversas configurações experimentais para a obtenção dos espectros.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tratando-se de esmeraldas, além das amostras naturais, são conhecidos dois métodos de síntese para a sua produção em laboratório. O método de fluxo, realizado a temperaturas próximas a 1300°C em um cadinho de platina e utilizando um solvente de altas temperaturas (fluxo), faz cristalizar sobre uma pequena semente, que serve como orientador ótico, a sílica e os óxidos de alumínio e berílio, além do óxido de cromo, que dará cor à gema. Por serem geradas em altas temperaturas, as esmeraldas deste tipo não possuem moléculas de água em sua estrutura. O método de síntese hidrotermal é o que melhor representa as condições naturais de gênese de uma esmeralda, sendo similar à síntese pelo método de fluxo, porém realizado a temperaturas bem mais baixas (em torno de 700°C) e a altas pressões (entre 500 e 1500 atm.). Em função disto as esmeraldas sintetizadas pelo método hidrotermal, assim como as esmeraldas naturais, incorporam moléculas de água em sua estrutura.

*Wood e Nassau (1968)* descreveram duas posições distintas que estas moléculas de água podem ocupar nos canais presentes na estrutura cristalina dos berilos (Tipo I e II). Os autores relataram também que os dois

tipos são responsáveis por absorções entre 3510 e 3825  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto apenas o Tipo II possuía picos de absorção em 3910 e 3230  $\text{cm}^{-1}$ . Concluindo os mesmos autores estabelecem ainda que todas as esmeraldas naturais e sintéticas hidrotermais da produção Linde estudadas possuíam o Tipo I de absorção, mas que apenas as esmeraldas naturais apresentavam o Tipo II de absorção.

Entretanto *Schmetzer e Kiefert (1990)* verificam que as esmeraldas sintéticas hidrotermais produzidas por Lechleitner e outras produzidas na Rússia também podem apresentar o Tipo II de absorção, derrubando assim o critério de diferenciação sugerido pelos autores previamente citados.

Mais recentemente *Koivula (1996)* detectou, em todas as esmeraldas naturais estudadas, um pico característico a 2290  $\text{cm}^{-1}$ , nunca presente em esmeraldas sintéticas, sejam de fluxo ou hidrotermais. Verificou também que as esmeraldas sintéticas hidrotermais da produção Biron e Linde apresentam uma série de picos característicos entre 2500 e 3250  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Amostras estudadas

Foram estudadas 6 amostras de esmeraldas, sendo 4 naturais de diferentes localidades, 1 sintética de fluxo e uma sintética hidrotermal. As esmeraldas naturais foram selecionadas ao microscópio a partir de um lote maior com base na sua transparência, ou seja, menor número possível de inclusões, para que estas não interferissem nos espectros obtidos. Já as amostras sintéticas eram tipicamente livres de qualquer inclusão.

### 4.2. Metodologia empregada

Com o auxílio de um refratômetro gemológico e uma balança hidrostática foram determinados, respectivamente, os índices de refração e os pesos específicos de cada uma das gemas.

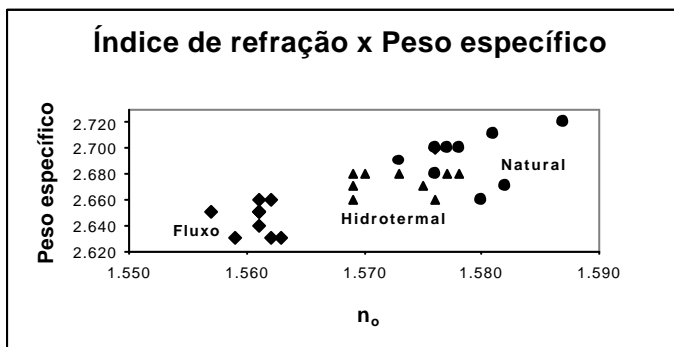
O passo seguinte de uma identificação de origem de gemas, a microscopia de inclusões por imersão, é capaz, na grande maioria das vezes, de separar pedras preciosas naturais de sintéticas pela observação de inclusões

diagnosticas geralmente presentes nas gemas, especialmente nas amostras naturais aqui estudadas que, por razões óbvias, não possuíam a melhor qualidade disponível no mercado, ou seja, não eram totalmente livres de inclusões. Este passo, no entanto, não foi realizado neste trabalho, uma vez que o objetivo maior era o de desenvolver a técnica de espectroscopia de infravermelho. A microscopia neste estudo serviu tão somente à seleção das amostras naturais disponíveis, como já citado anteriormente.

A espectroscopia infravermelha de pedras preciosas lapidadas é dificultada pela geometria complexa destes objetos sólidos multifacetados, o que impede, em condições normais de um experimento de infravermelho, que os raios cheguem ao detector com intensidade suficiente para poder colher espectros de boa qualidade. Assim sendo foram testadas diversas técnicas e acessórios com o objetivo de aumentar o sinal que chegava ao detector: transmissão simples, reflexão difusa, reflexão especular e transmissão com o uso de um condensador de feixes. Esta última configuração do experimento de infravermelho foi a única capaz de gerar espectros com qualidade, tendo sido obtidos em um espectrofotômetro FTIR 1720 X da Perkin Elmer com o uso do condensador de feixes de 5x. Foram feitas 100 varreduras a uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  para cada espectro na região de  $2000\text{ a }6000\text{ cm}^{-1}$ , variando diversas vezes a posição da pedra até a obtenção de um espectro ideal (função da intensidade do sinal que chegava no detector).

## 5. Resultados e discussão

A seguir são apresentados valores do índice de refração ordinário e do peso específico de esmeraldas naturais e sintéticas (Gráf. 1), segundo *Henn (1995)*



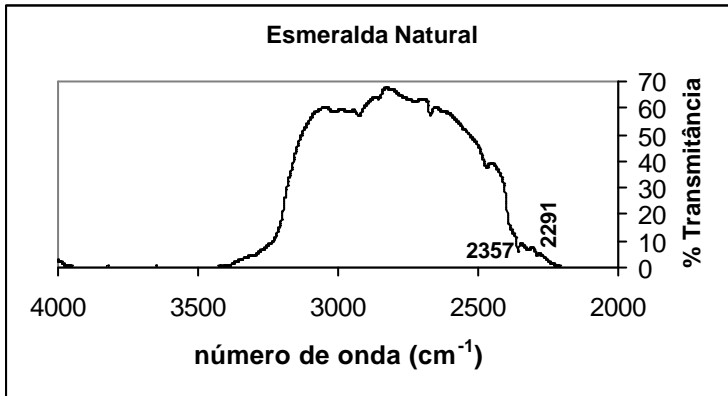
**Gráfico 1. Valores dos índices de refração do raio ordinário e peso específico de esmeraldas naturais e sintéticas**

Esmeraldas	Índice de refração ( $n_o$ )	Peso específico
naturais	1.570	2.700
	1.572	2.732
	1.572	2.692
	1.573	2.718
hidrotermal	1.571	2.668
fluxo	1.563	2.645

**Tabela 1. Valores de índices de refração e peso específicos das amostras estudadas**

Por terem as gemas sintéticas propriedades físicas muito semelhantes às gemas naturais, não é possível, na maioria dos casos, a partir da utilização de equipamentos gemológicos básicos, fazer uma distinção entre o que é síntese e o que é natural. Porém, no caso das esmeraldas, o uso do refratômetro e da balança de precisão pode ser de grande valia para a identificação das esmeraldas sintetizadas pelo método de fluxo. A **tabela 1** apresenta os valores medidos nas esmeraldas estudadas. Como pode ser observado, as esmeraldas sintetizadas pelo método de fluxo apresentam tanto índices de refração quanto pesos específicos significativamente mais baixos, não ocorrendo sobreposição com os valores de esmeraldas naturais. Isto já não ocorre com as esmeraldas sintéticas hidrotermais, que possuem tanto índices de refração quanto pesos específicos muito próximos aos das esmeraldas naturais. Assim sendo, em se tratando de uma esmeralda sintetizada pelo método do fluxo, não seria necessária a obtenção de um espectro na região do infravermelho para a confirmar a sua origem sintética.

A seguir são apresentados os espectros das esmeraldas naturais e sintéticas



na região entre 4000 e 2000 cm<sup>-1</sup>.

Fig 1. Espectro de Esmeralda Natural entre 4000 e 2000 cm<sup>-1</sup>

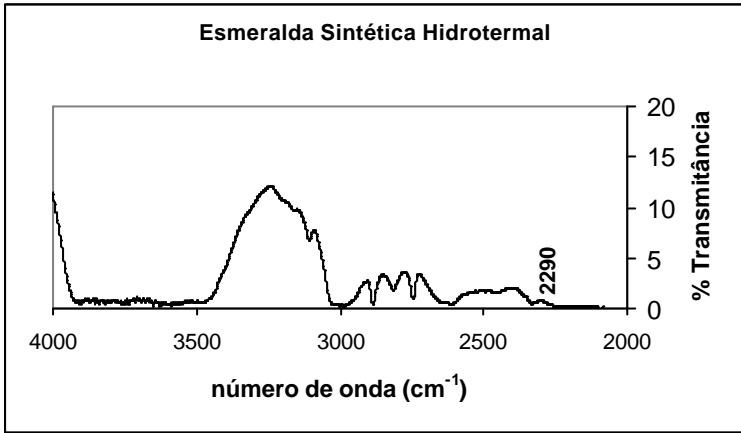


Fig 2. Espectro de Esmeralda Sintética Hidrotermal entre 4000 e 2000 cm<sup>-1</sup>

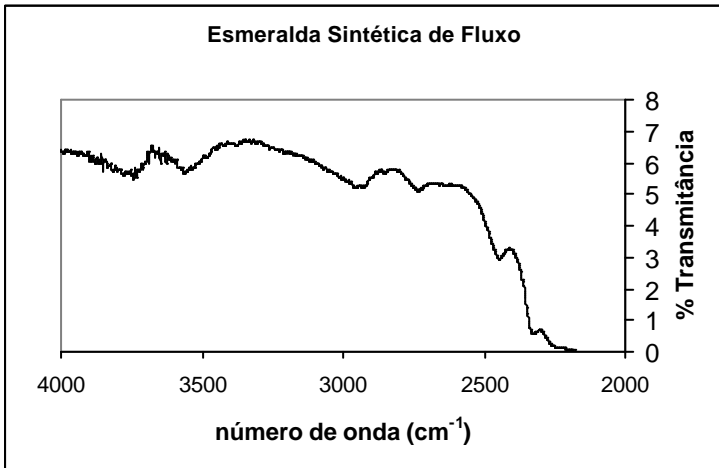


Fig 3. Espectro de Esmeralda Sintética de Fluxo entre 4000 e 2000 cm<sup>-1</sup>

Comparando os espectros das Figuras 1, 2, 3 podemos observar que a esmeralda sintetizada pelo método de fluxo absorve muito pouco na região entre 4000 e 3250  $\text{cm}^{-1}$ , região esta ligada a presença de moléculas de OH<sup>-</sup>, confirmando assim a sua origem sintética. Já as esmeraldas naturais e a sintética hidrotermal chegam a ter seus espectros abatidos nesta região, em função do elevado teor de H<sub>2</sub>O e espessura das amostras analisadas, o que torna impraticável sua diferenciação nesta faixa do espectro.

Analisando porém, a região entre 3250 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ , verificamos prontamente a diferença dos espectros das esmeraldas naturais e da sintética hidrotermal estudada. Pela presença de uma série de picos de absorção bem demarcados entre 3250 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ , além de podermos confirmar a sua condição de esmeralda sintetizada pelo método hidrotermal (Fig. 2), podemos afirmar ainda que se trata de uma esmeralda de produção Biron ou Linde (Koivula, 1996).

Além disto podemos observar que, ao contrário dos espectros das esmeraldas sintéticas, tanto de fluxo (Fig. 3) quanto hidrotermal (Fig. 2), a esmeralda natural apresenta o característico pico de absorção em 2290  $\text{cm}^{-1}$  jamais observado em esmeraldas sintéticas (Koivula, 1996).

## 6. CONCLUSÃO

Uma simples leitura dos índices de refração e determinação do peso específico já são suficientes para confirmar a origem sintética da esmeralda obtida pelo método de fluxo. O espectro na região do infravermelho entre 4000 e 3250  $\text{cm}^{-1}$  só vem a ratificar, a partir da não presença de absorção ligada a OH<sup>-</sup>, sua condição de sintética de fluxo.

Já para a separação de esmeraldas naturais e sintéticas hidrotermais, que não apresentem inclusões diagnósticas, a espectroscopia infravermelha é uma ferramenta indispensável. A análise do espectro na região entre 3250 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  permite sempre uma clara separação entre esmeraldas sintetizadas em laboratório e aquelas formadas por processos naturais.

Sendo assim podemos concluir que a técnica de espectroscopia infravermelha por transmissão, associada ao uso de um condensador de feixes, mostrou-se adequada para a obtenção de espectros de pedras



preciosas lapidadas, permitindo, no caso das esmeraldas estudadas, uma clara distinção entre gemas naturais e sintéticas.

O estudo deverá ser ampliado com outras substâncias gemológicas que possuam similares sintéticos no mercado, a fim consolidar a técnica e montar um banco de dados de espectros de gemas lapidadas, que deverão ser disponibilizados futuramente para uso em laboratórios de certificação de gemas.

## 7. AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq pelo suporte financeiro para a realização deste estudo.

Ao instituto de Macromoléculas Eloísa Mano pela cessão do infravermelho. Em especial à Márcia Benzi, responsável pelo infravermelho, na aquisição dos espectros.

À Amsterdam Sauer e H. Stern pelo empréstimo das amostras utilizadas no estudo.

## 8. BIBLIOGRAFIA

Henn, U. (1995) **Edesteinkundliches Praktikum**. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, vol. 44, nº 4, p. 62-89

Koivula, J. I. (1996) **Gemological investigation of a new type of russian hydrothermal synthetic emerald**. *Gems & Gemology*, vol. 32, nº 1, p. 32-39

Schmetzer, K. e Kiefert, L. (1990) **Water in beryl: a contribution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy**. *Journal of Gemmology*, vol. 22, nº 4, p. 215-223.

Wood, D. L. e Nassau, K. (1968) **The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy**. *American Mineralogist*, vol. 53, nº 5-6, p. 777-799